

HYDRAULIC MINERAL MOLDED PRODUCT

Patent Number: JP11147744
Publication date: 1999-06-02
Inventor(s): ISHIDA YUKO;; AWATA MITSURU
Applicant(s): MITSUBISHI CHEMICAL CORP
Requested Patent: ☐ JP11147744
Application Number: JP19970310369 19971112
Priority Number(s):
IPC Classification: C04B28/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a molded product capable of preventing efflorescence by including a hydraulic material, a water-retentive agent, a reinforcing fiber and an alkali metal carbonate as principal components, and that by including the alkali metal carbonate in a specific quantity based on the quality of the hydraulic material.

SOLUTION: This mineral molded product is obtained by preparing a mixture through kneading (A) 100 pts.wt. of a hydraulic material (such as Portland cement), (B) 0.5-10 pts.wt. of a water-retentive agent, (C) 1-30 pts.wt. of a reinforcing fiber (such as carbon fiber, glass fiber or the like), (D) 1-3 pts.wt. of an alkali metal carbonate (such as sodium carbonate, potassium carbonate or the like) and (E) 40-80 pts.wt. of water, and, if necessary, (F) 50-150 pts.wt. of silica-based material (such as silica sand) and (G) 0-50 pts.wt. of lime-based material (such as quicklime), and by molding the mixture e.g. through extrusion molding, followed by curing in the air at 5-35 deg.C for 0.5-4 h. and then by curing it in a heated and humidified atmosphere at 35-90 deg.C and 40-100% RH, and moreover by curing it in an autoclave at 120-220 deg.C for 1-10 h. to be subjected to hydrothermal treatment. The water-retentive agent is a cellulose derivative (such as methyl cellulose), a water-soluble polymer (such as polyvinyl alcohol) or the like.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-147744

(43)公開日 平成11年(1999)6月2日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 4 B 28/02

C 0 4 B 28/02

// (C 0 4 B 28/02

22: 10

24: 38

18: 24

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-310369

(22)出願日

平成9年(1997)11月12日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 石田 優子

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 栗田 満

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54)【発明の名称】 水硬性無機質成形体

(57)【要約】

【課題】 押出成形することができ、オートクレーブ養生してもエフロレッセンスの発生が防止された水硬性無機質成形体を提供する。

【解決手段】 水硬性材料、保水剤、補強繊維およびアルカリ金属炭酸塩を主成分とし、アルカリ金属炭酸塩の配合量が、水硬性材料100重量部に対して1〜3重量部であることを特徴とするエフロレッセンスの防止された水硬性無機質成形体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水硬性材料、保水剤、補強繊維およびアルカリ金属炭酸塩を主成分とし、アルカリ金属炭酸塩の配合量が、水硬性材料100重量部に対して1～3重量部であることを特徴とするエフロレッセンスの防止された水硬性無機質成形体。

【請求項2】 珪酸質原料、石灰質原料、骨材から選択される1以上を含むことを特徴とする請求項1に記載の水硬性無機質成形体。

【請求項3】 着色剤を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の水硬性無機質成形体。

【請求項4】 アルカリ金属炭酸塩が炭酸ナトリウム、炭酸カリウムであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の水硬性無機質成形体。

【請求項5】 成形体の表面に炭酸カルシウムの層を有し、かつ、炭酸カルシウムが枝状の凝集体を作ることないことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の水硬性無機質成形体。

【請求項6】 成形体の表面に炭酸カルシウムの層を有し、かつ、炭酸カルシウムが枝状の凝集体を作ることないことを特徴とするエフロレッセンスの防止された水硬性無機質成形体。

【請求項7】 水硬性材料、保水剤、補強繊維、アルカリ金属炭酸塩および水を混練、賦型して得られた成形体を、温度10～35℃、湿度40～80%の条件下、0.5～4時間予備養生した後、オートクレーブ処理することを特徴とする水硬性無機質成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は外壁材、屋根材、内装材、床材等の建築資材として用いられる水硬性無機質成形体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】セメント等の水硬性材料は、水硬性材料に水を加えて混練、成形した場合、水和反応が進行する過程で水酸化カルシウムを放出しながら硬化し、強度を上げている。しかしながら硬化の際に発生する余剰の水酸化カルシウムやセメントに含有されるナトリウム、カリウム等は、成形体の表面にエフロレッセンスとよばれるシミのように見える白色物質を生成する。エフロレッセンスは、成形体の美観を損なうばかりか塗装耐久性を低下させる等の点で問題となっている。製造過程で発生してしまったエフロレッセンスを除去するには、高速水で洗浄したり、研磨で削り落としたりしなければならず、製品の生産性を低下させる要因ともなっている。

【0003】従来、エフロレッセンスの発生を防止するために、成形体の表面にポリマー系の組成物を塗布する方法（特開昭52-6651号公報）、炭酸水素塩を水硬性組成物に添加する方法（特開昭55-75957号公報）、また、成形体にCO₂ガス処理を施す方法（特

開昭53-59716号公報）が提案されている。しかし、ポリマー系の組成物を塗布する方法では、オートクレーブ養生中にポリマー系の組成物が溶融し、オートクレーブ処理中に発生するエフロレッセンスを防止することができない。炭酸水素塩を添加する方法では、押出成形用の水硬性組成物では十分な効果がなく、CO₂ガス処理を施す方法では、成形体の表面に厚く緻密な炭酸カルシウム層を生成するために、オートクレーブ養生中に発生するエフロレッセンスの防止ができるが、着色された成形体の場合、この厚く緻密な炭酸カルシウム層があるために、発色が悪く退色して見えるという問題がある。

【0004】一方、水硬性組成物に硬化促進剤としてアルカリ金属のハロゲン化物、炭酸アルカリ、水ガラス等を添加することが特開昭52-54718号公報に開示されているが、本発明の課題であるエフロレッセンスの防止について一言の言及もない。さらに、押出成形法において、水硬性組成物に硬化促進剤を併用すると、水硬性物質の凝結速度が早くなりすぎ、押出成形機内部で水硬性物質が固まってしまうおそれがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】近年、水硬性無機質成形体を製造する方法として押出成形法が、養生方法としてオートクレーブ養生とが注目されている。押出成形法によれば均質な成形体を連続的に得ることができ、生産性が著しく向上する。しかし、押出成形するためには水硬性材料に水を加えて得られた生地をつなぎを良好にし、押出成形した後に成形体に変形しないように、すなわち、保形性を出さねばならない。保形性を向上させるために使用する添加物を配合した水硬性材料組成物においては、従来の方法では十分にエフロレッセンスを防止することができなかった。また、オートクレーブ養生の際にもエフロレッセンスが発生することに鑑み、オートクレーブ処理が施され、かつ、押出成形に適合する水硬性材料組成物に対するエフロレッセンスの防止方法が待たれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の問題を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、特定量のアルカリ金属炭酸塩を配合することにより、押出成形法に適する水硬性組成物であっても、また、オートクレーブ養生等しても効果的にエフロレッセンスが防止できることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は、水硬性材料、保水剤、補強繊維およびアルカリ金属炭酸塩を主成分とし、アルカリ金属炭酸塩の配合量が、水硬性材料100重量部に対して1～3重量部であることを特徴とするエフロレッセンスの防止された水硬性無機質成形体に存する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明をより詳細に説明す

る。本発明に用いる水硬性材料は、通常、セメント、石膏などであり、好ましくはセメントである。セメントとしては、通常、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、高炉セメント、フライアッシュセメント、アルミナセメントおよび低収縮セメントなどが用いられる。

【0008】本発明では、保水剤を配合することが特徴の一つである。押出成形法では保水剤を使用しないと、押出機内部で水と水硬性材料などが分離し、正常な状態で押出成形ができなくなるからである。保水剤としては、通常、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体やポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等の水溶性高分子が用いられる。好ましくはセルロース誘導体、特に好ましくはメチルセルロースが用いられる。保水剤の配合量は水硬性材料100重量部に対して通常0.5～10重量部、好ましくは1～5重量部である。保水剤が少ないと押出機内部で水と水硬性材料などが分離してしまい、一方、保水剤が多いと、水硬性材料などと水とを混練して得られた生地が粘りが高くなりすぎ押出成形ができなくなったり、オートクレーブ養生して得られる成形体の強度が低下してしまうので好ましくない。

【0009】補強繊維としては、パルプ、ガラス繊維、炭素繊維、有機繊維等の繊維状物質を用いることができる。これらは単独で使用しても、2種以上混合して用いても良い。補強繊維は、硬化前の成形体の形を保持するとともに、得られる成形体の強度を向上させる。混練性を考えた場合補強繊維の配合量は、通常、水硬性材料100重量部に対して1～30重量部である。補強繊維の種類によって好ましい配合量は異なり、例えば故紙パルプを使用した場合、好ましくは水硬性材料100重量部に対して1～10重量部である。1重量部以下ではほとんど補強効果が得られず10重量部以上では混練性が悪く、作業性が悪化する。

【0010】本発明においては、エフロレッセンス防止剤として、アルカリ金属炭酸塩を使用することを特徴とする。アルカリ金属炭酸塩とは炭酸ナトリウム、炭酸カリウムである。これらは単独使用しても、両者を混合して用いても構わない。アルカリ金属炭酸塩の配合量は、水硬性材料100重量部に対して、1～3重量部、好ましくは1.5～2.5重量部である。1重量部より少ないとエフロレッセンス防止効果が十分に得られず、また3重量部より多いと練り生地のまとまり性が悪くなり、良好な成形体が得られない。これは保水剤が炭酸塩によりゲル化することに起因すると考えられる。

【0011】本発明においては、これらの成分の他に、珪酸質原料、石灰質原料、骨材、着色剤が配合されていてもよい。珪酸質原料としては、非晶質、結晶質のいずれも使用でき、具体的には5～12号の珪砂、珪藻土、

珪石、石英、珪石を含んだ鉱物、粘土鉱物、砂利、碎石、活性白土などの天然品、シリコンダストなどの工業副産物が挙げられる。珪酸質原料の配合量は、水硬性材料100重量部に対して通常50～150重量部である。珪酸質原料を配合すると、過剰なカルシウムと珪酸質原料が反応してCSHを生成することによりエフロレッセンスを低減する効果があり、また、オートクレーブ養生して得られる成形体の強度が高くなるので、本発明の原料として配合することが望ましい。

【0012】石灰質原料としては生石灰、消石灰などが挙げられる。石灰質原料の配合量は、水硬性材料100重量部に対して通常0～50重量部である。骨材としては通常、パーライト等の発泡シリカ、ガラス状ビーズ、有機ビーズおよび有機発泡ビーズ等が挙げられる。骨材を用いることにより、オートクレーブ養生して得られる成形体を軽量化することが可能となる。骨材の配合量は、水硬性材料100重量部に対して通常50～150重量部である。着色剤としては、無機顔料、有機顔料、染料、着色砂等が挙げられる。オートクレーブ養生や耐候性を考えた場合、無機顔料などの無機物が好ましく用いられる。着色剤を配合することにより、塗装が不要となる。

【0013】本発明の水硬性無機質成形体は、水硬性材料、保水剤、補強繊維、アルカリ金属炭酸塩および必要に応じて珪酸質原料、石灰質原料、骨材、着色剤に水を加えて混練し、生地を得る。これらの混合順序は特に制限はないが、アルカリ金属炭酸塩は予め水に溶かして混練すると、容易に、生地の中に均一に分散することができる。

【0014】水の配合量は、水硬性材料100重量部に対して通常40～80重量部である。これ以上多いと保水剤を用いても保形性を得ることが難しく、これ以上少ないと混練する事が困難である。得られた生地は、押出成形、プレス成形、型枠による賦型など通常の成形方法で賦形される。保水剤が配合されているので、特に押出成形で好適に成形できる。

【0015】成形後、得られた成形体を養生する。成形体が硬化するまで1次養生である気中養生および/または加温加湿養生を行い、その後2次養生であるオートクレーブ養生を行い、短期間で強度を出すのが望ましい。好ましくは、気中養生を行った後、硬化するまで加温加湿養生を行い、その後にオートクレーブ養生を行う。気中養生は、通常5～35℃、好ましくは10～30℃、更に好ましくは20～30℃で、積極的に加湿することのない状態に置くことをいう。養生時間は養生温度によって適宜選択されるが、通常0.5～4時間、好ましくは1.5～4時間である。アルカリ金属炭酸塩を添加しない場合に比べて、短時間の気中養生でエフロレッセンスの発生を防止することができる。

【0016】加温加湿養生は、通常未硬化のセメント成

形体を硬化させるのと同様の条件でよく、温度は通常35～90℃、相対湿度は通常40～100%の間で選択される。オートクレーブ養生は、通常、温度120～220℃で水熱処理を行う。加温時間は定常温度になってから通常1～10時間である。

【0017】このように養生することにより、水硬性無機質成形体の表面は炭酸カルシウムで全体を覆われているが、エフロレッセンスといわれる白斑の発生が防止されている。それは、本発明の水硬性無機質成形体の表面を覆う炭酸カルシウムの結晶が、六角板状のカルサイト結晶が枝状の凝集体を形成することなく、積層して緻密な無機質表面層を形成しているからであると推察される。カルサイト結晶が枝状の凝集体を形成していないので、水硬性無機質成形体の表面に炭酸カルシウムの層があっても、白斑が発生せず、エフロレッセンスとならないのである。なお、本発明では、表面とは賦形後の初期から2時間程度の間には空気と接している面を示す。例えば、板上の直方体サンプルの場合、板と接触している面は空気を接していないので、この面を除く5面を表面とする。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、下記実施例に限定されるものではない。

【0019】＜実施例1＞普通ポルトランドセメント（小野田秩父製）100重量部、珪石（「MS35」秩父工業製）100重量部、ベンガル赤（酸化鉄：バイエル社製「バイフェロックス130G」）10重量部、メチルセルローズ（信越化学製「メトロースSNB-60T」）2重量部、故紙パルプ4重量部をミキサーにて十分空練りした後、炭酸ナトリウム（特級、純正化学製）2重量部を溶解した水65重量部で混練し、セメント混練物を得た。

【0020】セメント混練物をポリ容器の型枠内に流し込み、厚さ13mm、幅63mm、長さ95mmの皿形に賦形した。成形体は型枠にはめたまま、温度25℃の大気中に1時間放置することにより気中養生した後、温度60℃、相対湿度90%の恒温恒湿槽中で10時間、温湿養生して硬化させた。このとき、成形体にはエフロレッセンスは発生していなかった。

【0021】次いで、成形体を型枠からはずし、温度160℃のオートクレーブ中で5時間水熱反応させた。オートクレーブ養生後においても、成形体の表面には、エ

フロレッセンスは観察されず、成形体は赤茶色のままであった。本実施例では、便宜上型枠内で成形したが、セメント混練物の押出成形における成形性、オートクレーブ処理後の成形体表面のエフロレッセンスの発生状況、成形体表面の炭酸カルシウムの形状を走査型電子顕微鏡で観察を行った。結果を表-1に示す。エフロレッセンスの評価は目視によるが、◎：極めて良好、全くエフロレッセンスが見られなかった、○：白斑は全く見られなく、気にならない程度の退色あり、×：薄い白斑が発生、××：白斑が発生、または、はっきりした退色、を表す。

【0022】また、成形体表面に生じた層の形状は、1：炭酸カルシウムが緻密な層を形成し、部分的な枝状の凝集体は見られなかった、2：炭酸カルシウムが緻密な層を形成し、部分的に枝状の凝集体が発生していた、3：網目状の層を形成していた、を表す。セメント混練物の押し出し成形における成形性において、保形性なしとは、押出成形して得られた成形体が形を維持できないことをいい、まとまり性なしとは、押出成形して得られた成形体が穴だらけで、平滑性が得られないことをいい、このような成形体は外壁材等の建築資材として使用できない。

【0023】＜実施例2、3＞炭酸ナトリウムの配合量を表-1に示すように変えた他は、実施例1と同様に行った。結果を表-1に示す。

【0024】＜実施例4～6＞炭酸ナトリウムを炭酸カリウムに、また、配合量を表-1に示すようにかえた他は、実施例1と同様に行った。結果を表-1に示す。

【0025】＜比較例1＞炭酸ナトリウムを配合しなかった他は実施例1と同様に行った。結果を表-1に示す。

【0026】＜比較例2＞比較例1において、気中養生を100%CO₂ガス中に1時間放置した以外は同様に行った。オートクレーブ養生後の成形体の色は均一であるが激しく退色していた。

【0027】＜比較例3～24＞炭酸ナトリウムと配合量を表-1に示すように変えた他は、実施例1と同様に行った。結果を表-1に示す。比較例19～21において、オートクレーブ養生して得られた成形体の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、ガス発生によると思われる多数の空隙が見られた。

【0028】

【表1】

表-1

		添加量 ※	エフロレッセンス 発生状況	※※	成形性
実施例1	炭酸ナトリウム	2	◎	1	良好
実施例2	炭酸ナトリウム	3	◎	1	良好
実施例3	炭酸ナトリウム	1	○	1	良好
実施例4	炭酸カリウム	1	○	1	良好
実施例5	炭酸カリウム	2	◎	1	良好
実施例6	炭酸カリウム	3	◎	1	良好
比較例1	添加物なし	0	××	—	良好
比較例2	添加物なし	0	××	—	良好
比較例3	炭酸水素ナトリウム	1	××	—	良好
比較例4	炭酸水素ナトリウム	2	××	—	良好
比較例5	炭酸水素ナトリウム	3	××	—	良好
比較例6	炭酸水素カリウム	1	××	—	良好
比較例7	炭酸水素カリウム	2	××	2	良好
比較例8	炭酸水素カリウム	3	××	2	良好
比較例9	炭酸ナトリウム	4	◎	3	保形性なし
比較例10	水酸化ナトリウム	1	××	—	良好
比較例11	水酸化ナトリウム	3	××	—	良好
比較例12	水酸化ナトリウム	5	×	—	保形性なし

【0029】

【表2】

表-1 (続き)

		添加量 ※	エフロレッセンス 発生状況	※※	成形性
比較例13	水ガラス (3号)	3	××	—	良好
比較例14	水ガラス (3号)	5	×	—	保形性なし
比較例15	炭酸ナトリウム 塩化ナトリウム	2 1	×	—	凝結が速すぎて 押し出し不可
比較例16	炭酸ナトリウム 塩化ナトリウム	2 2	××	—	まとまり性 なし
比較例17	炭酸ナトリウム 水ガラス (3号)	1 2	××	—	良好
比較例18	炭酸ナトリウム 水ガラス (3号)	1 1	××	—	良好
比較例19	炭酸アンモニウム	1	××	2	良好
比較例20	炭酸アンモニウム	3	××	—	良好
比較例21	炭酸アンモニウム	5	××	—	まとまり性悪化
比較例22	炭酸水素7/ヘコム	1	××	—	良好
比較例23	炭酸水素7/ヘコム	3	××	—	良好
比較例24	炭酸水素7/ヘコム	5	××	—	まとまり性悪化

【0030】

※ : 水硬性材料100重量部に対する重量部を表す

※※ : 成形体表面の炭酸カルシウム層の形状

【0031】＜比較例27、実施例7、8＞気中養生時間を0時間（比較例27）、0.5時間（実施例7）、2時間（実施例8）に変えた他は、実施例1と同様に行

った。オートクレーブ養生後の表面のエフロレッセンス防止状況を表-2に示す。比較例27において、オートクレーブ養生後の成形体の表面の炭酸カルシウム層の形状を観察したところ、枝状凝集体が見られた。

【0032】＜実施例9、10＞気中養生時間を0.5時間（実施例9）、2時間（実施例10）に変えた他は、実施例2と同様に行った。オートクレーブ養生後の表面のエフロレッセンス防止状況を表-2に示す。

【0033】＜実施例11、12＞気中養生時間を0.5時間（実施例11）、2時間（実施例12）に変えた他は、実施例3と同様に行った。オートクレーブ養生後の表面のエフロレッセンス防止状況を表-2に示す。

【0034】＜実施例13、14＞気中養生時間を0.5時間（実施例13）、2時間（実施例14）に変えた他は、実施例4と同様に行った。オートクレーブ養生後

の表面のエフロレッセンス防止状況を表-2に示す。

【0035】＜実施例15、16＞気中養生時間を0.5時間（実施例15）、2時間（実施例16）に変えた他は、実施例5と同様に行った。オートクレーブ養生後の表面のエフロレッセンス防止状況を表-2に示す。

【0036】＜実施例17、18＞気中養生時間を0.5時間（実施例17）、2時間（実施例18）に変えた他は、実施例6と同様に行った。オートクレーブ養生後の表面のエフロレッセンス防止状況を表-2に示す。

【0037】＜比較例25＞気中養生時間を0.5時間（比較例25）に変えた他は、比較例1と同様に行った。オートクレーブ養生後の表面のエフロレッセンス防止状況を表-2に示す。

【0038】

【表3】

表-2

アルカリ金属炭酸塩	*	気中養生時間（時間）			
		0	0.5	1	2
炭酸ナトリウム	1		実施例11	実施例3	実施例12
			○	○	◎
	2	比較例27	実施例7	実施例1	実施例8
		××	○	◎	◎
	3		実施例9	実施例2	実施例10
			○	◎	◎
炭酸カリウム	1		実施例13	実施例4	実施例14
			○	○	◎
	2		実施例15	実施例5	実施例16
			○	◎	◎
	3		実施例17	実施例6	実施例18
			○	◎	◎
添加せず	0		比較例25	比較例1	
			××	××	

*：水硬性材料100重量部に対するアルカリ金属炭酸塩の重量部

【0039】比較例より、従来、エフロレッセンス防止に有効とされてきた炭酸水素カリウム（比較例7）、炭酸アンモニウム（比較例19）は、その表面の炭酸カルシウムの層の一部が部分的に枝状凝集体を形成しており、これが白斑の原因となっていることがわかる。塩化ナトリウムと炭酸カルシウム（比較例15、16）では、凝結速度が速すぎて押出成形機を通す間にも硬化が始まり、正常な押出による賦形がなされることがわかる。炭酸アンモニウム（比較例19～21）では、アンモニウム塩の分解によるガスの発生により、成形体内部

の微細な毛細管を増加させていることが原因で、エフロレッセンスが発生しているものと推定される。

【0040】

【発明の効果】本発明の水硬性無機質成形体はエフロレッセンスを発生しないので、表面に白色シミのない、極めて美観に優れた成形体を提供することができる。また、本発明によれば、本製造方法は耐熱性に優れるので、オートクレーブ養生でも使用することができる。また、押出成形機による成形が可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 4 B 14:42

14:38

16:06)

111:21